

13 SEP 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/076487 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 59/00, 59/30, 59/02  
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02388  
(22) Internationales Anmeldedatum: 8. März 2003 (08.03.2003)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität: 102 11 295.9 14. März 2002 (14.03.2002) DE  
(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): THIOPLAST CHEMICALS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Liebigstrasse 7, 07973 Greiz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZEITLER, Michael [DE/DE]; Im Wiesengrund 18, 53347 Alfter (DE). KOTTNER, Nils [DE/DE]; Am Hirschberg 19 A, 07973 Greiz (DE). BERGFELD, Manfred [DE/DE]; August-Pfeiffer-Strasse 6, 63906 Erlenbach-Mechenhard (DE).

(74) Anwälte: GREIBER, K., Dieter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF EPOXIDIZED POLYSULFIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EPOXIDIERTEN POLYSULFIDEN

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing polymeric polysulfides containing terminal epoxy groups, according to which polysulfides containing terminal thiol groups are reacted with an excess of epichlorohydrin and alkaline lye, water is azeotropically distilled away with epichlorohydrin, the epichlorohydrin-containing epoxidized polysulfide solution is separated from the eliminated salt, the epichlorohydrin is distilled away, and the residue is optionally purified by means of thin film distillation. The reaction product is particularly suitable for the production of high-quality sealants, adhesives, and coatings. Said product has a high degree of purity and an extremely low chlorine content. The inventive method does not require any additional organic solvents and is very environmentally friendly.

WO 03/076487 A1

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Epoxyendgruppen aufweisenden polymeren Polysulfiden beschrieben, das darunter besteht, dass man Polysulfide, die Thiolendgruppen aufweisen, mit einem Überschuss Epichlorhydrin und Alkalilauge reagieren lässt, Wasser azeotrop mit Epichlorhydrin abdestilliert, die epichlorhydrinhaltige epoxidierte Polysulfidlösung vom ausgeschiedenen Salz trennt, das Epichlorhydrin abdestilliert und der Rückstand ggfs. mittels Dünnschichtdestillation reinigt. Das Reaktionsprodukt ist besonders geeignet zur Herstellung von hochwertigen Dichtstoffen, Klebstoffen und Überzügen. Das Produkt weist einen sehr hohen Reinheitsgrad auf, der Chlorgehalt ist äußerst niedrig. Das Verfahren arbeitet ohne zusätzliche organische Lösungsmittel und ist sehr umweltfreundlich.

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von epoxidierten Polysulfiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von epoxidierten Polysulfiden. Epoxidierte Polysulfide sowie Verfahren zu deren Herstellung sind bereits seit längerem bekannt. So werden z.B. in der US PS 2 731 437 entsprechende epoxidierte Polysulfide und deren Herstellung beschrieben. Bei dem dort offenbarten Verfahren wird zunächst aus einem organischen Dihalogenid und einem anorganischen Polysulfid ein Thiolendgruppen-haltiges Polysulfid mit sehr hohen Molekulargewichten hergestellt.

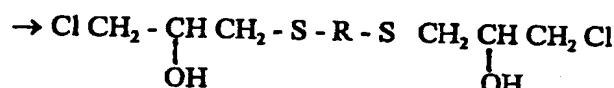
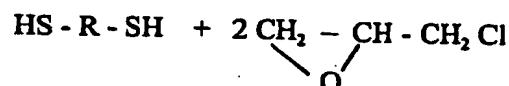
So entsteht beispielsweise aus Natriumpolysulfid und Dichlorethylformal ( $\text{Cl CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) ein Dithiol der Formel

$\text{HS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SS})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$   
mit  $n = 25$  bis 250 oder höher

Dieses schwer verarbeitbare Substanzgemisch wird danach einer reduktiven S-S-Spaltung unterworfen, um definierte Molekulargewichte zu erreichen, die für die Weiterverarbeitung zum epoxidierten Produkt sinnvoll sind. Beim Einsatz von Dichlorethylformal weisen die SH-terminierten Polysulfide ein mittleres Molekulargewicht von etwa 168 bis 4 000 auf und haben eine Viskosität von etwa 0,5 bis 400 Poise bei Raumtemperatur.

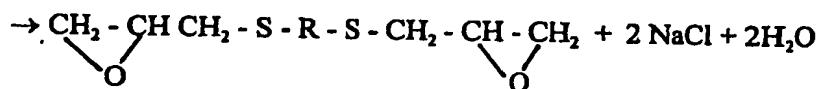
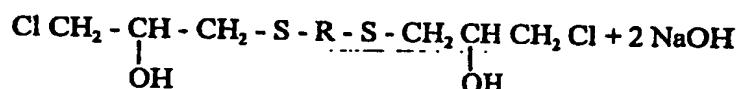
Diese Verbindungen, die auch als aliphatische gesättigte Oxahydrocarbo-polythiopolymercaptane bezeichnet werden können, sind die eigentlichen Ausgangsstoffe zur Herstellung der in der US PS 2 731 437 beanspruchten epoxidierten Polysulfide.

Die Synthese der epoximodifizierten Polysulfide findet in zwei Stufen statt, wobei zunächst das polymere Dithiol mit Epichlorhydrin unter Ringöffnung gemäß folgender Reaktionsgleichung reagiert.



Das zugefügte Alkalihydroxid dient dabei als Katalysator.

In der zweiten Stufe erfolgt schließlich ein erneuter Ringschluß unter Abspaltung von Alkalichlorid, wobei Alkalihydroxid in stöchiometrischer Menge verbraucht wird entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



$\text{R} = -(\text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{O} \text{CH}_2 \text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SS})_n \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OCH}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 -$   
und  $n =$  eine ganze Zahl von 1 bis 50.

Da die Reaktion stark exotherm ist, soll diese gemäß der Lehre der US PS 2 731 437 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie Alkohol oder Äther durchgeführt werden.

Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts erfolgt dann folgendermaßen: Das organische Lösungsmittel (Verdünnungsmittel), das bei der Reaktion verwendet wurde, wird zunächst zusammen mit eventuell noch vorhandenem Epichlorhydrin abdestilliert. Sodann wird der Rückstand mit einem anderen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel aufgenommen.

Diese organische Lösung wird sodann mit Wasser gewaschen (extrahiert), um noch vorhandenes Alkali (unverbraucht) sowie vor allem die anorganischen Salze zu entfernen.

Aus dieser von anorganischen Bestandteilen befreiten organischen Lösung wird dann das Lösungsmittels destillativ entfernt, und man erhält als Rückstand das gewünschte Endprodukt, ein epoxidiertes Polysulfid, bei Einsatz von Epichlorhydrin einen Glycidylthioether des eingesetzten Polythiols.

Die in diesem US-Patent beschriebene Verfahrensweise hat eine ganze Reihe von gravierenden Nachteilen. So werden zum einen zwei verschiedene Lösungsmittel eingesetzt, die abdestilliert und aufgearbeitet werden müssen, dies ist arbeitsintensiv und erfordert zusätzliche Energie und die Bereitstellung von zusätzlichen Vorratstanks, Pumpen etc. Das Arbeiten mit und das Aufarbeiten von verschiedenen organischen Lösungsmitteln ist im übrigen wenig umweltfreundlich.

Darüber hinaus entsteht bei dieser Aufarbeitungsmethode eine wässrige Salzlösung, die zusätzlich mit organischem Lösungsmittel verunreinigt ist, was ebenfalls große Anstrengungen bei der Aufarbeitung erfordert und sehr große Umweltprobleme mit sich bringt.

Schließlich enthalten die Endprodukte noch eine beachtliche Menge an Chlorverbindungen, so dass das Endprodukt als nicht besonders rein bezeichnet werden kann.

In der US PS 5 173 549 und der korrespondierenden EP 0 347 131 B1 wird ein ähnliches Verfahren beschrieben, bei dem die Umsetzung des mercaptoendgruppenhaltigen Polysulfids mit Epichlorhydrin in Abwesenheit von solchen Lösungsmitteln durchgeführt wird, welche ein einphasiges azeotropes Gemisch mit dem Epichlorhydrin oder mit Epichlorhydrin und Wasser unter den Synthesebedingungen bilden können.

Stattdessen wird Epichlorhydrin im Überschuß (3,5 bis 4 Äquivalente) bezogen auf das Polysulfid eingesetzt und die Reaktion des Mercaptans mit Epichlorhydrin bei Temperaturen um etwa 60°C durch Zutropfen des Alkalihydroxids gestartet. Desgleichen findet auch der Ringschluß zum Epoxid unter Abspaltung von Alkalichlorid bei dieser Temperatur statt.

Während der Reaktion wird Wasser bzw. ein Azeotrop aus Wasser und Epichlorhydrin abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion wird schließlich das restliche Epichlorhydrin abdestilliert, der Rückstand muß in einem Aufarbeitungslösungsmittel z. B. Toluol aufgenommen werden, in dem die anorganischen Bestandteile nicht löslich sind. Erst dann erfolgt eine Abtrennung durch Filtration.

Obwohl also bereits eine ganze Reihe von Verfahren zur Herstellung von epoxidierten Polysulfiden bekannt sind, besteht noch ein großes Bedürfnis nach einem verbesserten Herstellungsverfahren, das insbesondere den gestiegenen ökologischen Standards entspricht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von epoxidierten Polysulfiden zur Verfügung zu stellen, bei dem Mercaptoendgruppen aufweisende Polysulfide, Epichlorhydrin und Alkali miteinander umgesetzt werden, das einfacher und wirtschaftlicher arbeitet, mit weniger Verfahrensschritten als die Methoden gemäß dem Stand der Technik auskommt, dabei umweltfreundlicher ist und das zu einem epoxidiertem Polysulfid führt, das einen sehr hohen Reinheitsgrad aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Epoxyendgruppen aufweisenden polymeren Polysulfiden, in dem Thiolendgruppen aufweisende polymere Polysulfide in einem Überschuß an Epichlorhydrin gelöst werden, die Reaktion unter Zugabe von Alkalilauge gestartet wird, und in einem zweiten Schritt weitere Alkalilauge zugegeben wird, wobei das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser azeotrop mit Epichlorhydrin abdestilliert wird, die im wesentlichen wasserfreie organische Phase von den abgeschiedenen Salzen getrennt wird, und aus der abgetrennten organischen Phase das Epichlorhydrin destillativ entfernt wird, wobei als Rückstand das Epoxyendgruppen aufweisende polymere Polysulfid anfällt, welches ggf. noch destillativ gereinigt wird.

Zweckmäßigerweise wird die Temperatur in der ersten Stufe durch Kühlung unter 70°C gehalten, wobei der Bereich von 20 - 50°C besonders vorteilhaft ist. In der zweiten Stufe wird die Temperatur durch Erwärmen vorteilhaft auf 40 - 90°C gehalten.

Vorzugsweise wird als Alkalilauge wässrige Natronlauge insbesondere 5 - 50Gew-%-ige wässrige Natronlauge verwendet. Vorzugsweise wird die Alkalilauge in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuß, insbesondere bis zur zweifachen stöchiometrischen Menge eingesetzt. Es ist vorteilhaft, in der ersten Stufe katalytische Mengen oder bis zu etwa 20 % der insgesamt verwendeten Menge zuzugeben.

Es ist vorteilhaft, wenn man einen 2- bis 12-fachen, vorzugsweise 3- bis 10-fachen, insbesondere 4- bis 8-fachen molekularen Überschuß an Epichlorhydrin verwendet.

Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators durchgeführt; hier sind quaternäre Ammoniumsalze, insbesondere Methyltriocetylammmoniumchlorid (ein unter dem Handelsnamen Aliquat 336 erhältliches Produkt), zu nennen.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die destillative Reinigung des Epoxyendgruppen aufweisenden Polysulfids mittels Dünnschichtdestillation durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Dünnschichtdestillation in Gegenwart eines mit Epichlorhydrin ein Azetrop bildendes Mittel durchgeführt. Hier sind n- oder iso-Propanol besonders geeignet.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man nach dem azeotropen Abdestillieren des im Reaktionsgemisch vorhandenen Wassers das Reaktionsgemisch von ausgefallenem Alkalichlorid in einem geschlossenen Filter (Rosenmund-Filter) abfiltriert, das Alkalichlorid mit Epichlorhydrin nachwäscht und das am

Alkalichlorid noch anhaftende Epichlorhydrin schließlich mittels eines erwärmenen inerten Gases heraustrocknet.

Die Herstellung des epoxyterminierten polymeren Polysulfids kann beispielsweise wie folgt geschehen:

Zunächst wird ein Überschuß von Epichlorhydrin, zweckmäßigerweise ein 2- bis 10-facher molarer Überschuß bezogen auf das eingesetzte Polymer vorgelegt und mit dem zu epoxidierenden Polysulfid gemischt. Als Polysulfid können handelsübliche Produkte wie z. B. Thioplast oder Thiokol der Firma Akcros bzw. Rohm & Haas eingesetzt werden.

Dem Gemisch kann noch ein quaternäres Ammoniumsalz als Phasentransferkatalysator zugesetzt werden, sodann wird vorzugsweise bei Normaldruck kontinuierlich die gewünschte Menge an Natronlauge zugegeben.

Im Allgemeinen dauert die Reaktion während der ersten Stufe, bei der Epichlorhydrin unter Öffnung des Epoxyring an das Mercaptan addiert wird, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Da die Reaktion stark exotherm ist, wird gekühlt, um die Temperatur auf 20 - 50°C zu halten. Sodann wird die Dosierung der Natronlauge fortgesetzt und die Temperatur auf etwa 40 bis 90°C eingestellt.

Die einzustellende Temperatur hängt von dem gewählten Druck ab. Die Bedingungen müssen so gewählt werden, dass Wasser und Epichlorhydrin als Azeotrop überdestilliert. Es wird bevorzugt ein Vakuum von etwa 50 bis 70 Millibar angelegt. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Azeotrop mehr überdestilliert.

Die Lösung von epoxidiertem Polysulfid in Epichlorhydrin wird sodann auf etwa Zimmertemperatur abgekühlt. Das entstandene Natriumchlorid kristallisiert aus und kann ohne Schwierigkeiten von der organischen Lösung getrennt werden.

Dies kann beispielsweise geschehen, indem man das ausgeschiedene Salz von der Lösung abfiltriert.

Es ist aber auch möglich, die organische Lösung durch einfaches Dekantieren oder auch durch Abheben von dem ausgeschiedenen Salz zu trennen. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, da sich das Salz vielfach auch an den Rändern und am Boden des Reaktionsgefäßes absetzt.

Die abfiltrierte Lösung, welche das epoxidierte Polysulfid und Epichlorhydrin enthält, wird sodann durch Destillation von Epichlorhydrin befreit.

Je nach Verwendungszweck kann das zurückbleibende Reaktionsprodukt noch anschließend einer Dünnschichtdestillation zugeführt werden. Durch diese Dünnschichtdestillation wird das epoxidierte Polysulfid auch von Spuren (< 100 ppm) Epichlorhydrin befreit. Die Abtrennung des Epichlorhydrins kann noch verbessert werden, in dem man der Vorlage eine organische Flüssigkeit, die mit Epichlorhydrin ein Azeotrop bildet, zufügt. Hier genügen bereits geringe Mengen z. B. 1 bis 10 Prozent. Als Zusatzmittel ist hier insbesondere n- oder iso-Propanol geeignet.

Das erhaltene Produkt hat einen sehr hohen Reinheitsgrad und einen äußerst geringen Gehalt an Epichlorhydrin, anorganischen Salzen und Chlorverbindungen.

Während der Chlorgehalt bei dem Verfahren der US-PS 2731437 bis zu 0,62 % betragen kann, liegt der Gehalt an Chlor bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um mehrere Zehnerpotenzen niedriger.

Das erhaltene Produkt kann, wie es angefallen ist, direkt weiterverarbeitet werden. Es ist insbesondere überraschend, dass ohne Auswaschen mit Wasser die anorganischen Salze quantitativ aus dem Produkt entfernt sind.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise führt offensichtlich zu einer völligen Unlöslichkeit dieser Salze in der organischen Phase.

Es war besonders überraschend, daß es möglich ist, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einfache und wirtschaftliche Weise epoxy-terminierte polymere Polysulfide mit hoher Reinheit herzustellen, die für die verschiedensten Zwecke eingesetzt werden können.

Das Verfahren arbeitet erheblich umweltfreundlicher, da bei dem gesamten Reaktionsablauf außer Epichlorhydrin keine sonstigen organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, die in umständlichen Aufarbeitungsoperationen wieder gereinigt werden müßten.

Das bei der Umsetzung entstehende Kochsalz fällt kristallin an und kann entweder direkt entsorgt werden oder in Wasser aufgenommen werden.

Das bei der azeotropen Destillation übergehende Gemisch Wasser/Epichlorhydrin ist ebenfalls einfach aufzuarbeiten, da sich das Azeotrop nach der Kondensation wieder in zwei Phasen trennt, wobei die organische (untere) Phase direkt wieder in die Reaktion eingesetzt werden kann. Da weder bei der Umsetzung ein weiteres Lösungsmittel wie Alkohol oder Äther, noch zur Auflösung des abgeschiedenen epoxidierten Polymers ein Lösungsmittel wie Toluol verwendet werden, arbeitet das Verfahren sehr umweltfreundlich und spart erhebliche Energiemengen.

Da die Qualität des erhaltenen Produktes hervorragend ist, ist es auch sehr gut geeignet für die Weiterverarbeitung z.B. zur Herstellung von Klebstoffen, Überzügen, Dichtstoffen usgl.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert.

### Beispiel 1

In einem 500 l Doppelmantel-Glasreaktor (Fa. Schott, Mainz) ausgerüstet mit Ankerrührer, Destillationsaufsatz, Phasenseparator, Bodenablassventil, werden 200 kg Epichlorhydrin vorgelegt und unter Röhren 220 kg eines Thiolendgruppen aufweisenden polymeren Polysulfids mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 1100 (Thioplast G4 der Firma Akcros Chemicals D07973, Greiz) darin gelöst. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, werden 400 g Aliquat 336 zugefügt.

Der Reaktor wird nun mit Brunnenwasser gekühlt, und dabei werden insgesamt 40 kg 50-%ige Natronlauge zudosiert. Dabei wird die Zugabe so gesteuert, dass die Temperatur im Reaktor 50°C nicht überschreitet. Nach etwa 30 Minuten, innerhalb derer etwa 6 kg wässrige Natronlauge zudosiert worden sind, wird die Kühlung abgestellt und stattdessen der Reaktor mit Niederdruckdampf auf 50°C beheizt. Es wird nun ein Vakuum von 50 mbar angelegt und die restliche Menge an wässriger Natronlauge innerhalb ca. einer Stunde zudosiert. Dabei destilliert bereits ein azetropes Gemisch von Wasser und Epichlorhydrin über den Destillationsaufsatz ab und wird im Phasenseparator in eine obere Wasserphase und eine untere Epichlorhydrinphase getrennt. Die untere Phase wird dabei kontinuierlich in den Reaktor zurückgeführt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Temperatur auf 70°C erhöht, das Vakuum auf ca. 100 mbar eingestellt und unter diesen Bedingungen 2 Stunden mittels azeotroper Destillation das restliche Wasser entfernt.

Danach wird die Rückführung der Epichlorhydrinphase aus dem Phasenseparator beendet und das noch vorhandene Wasser destillativ entfernt. Dazu wird etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde benötigt. Das Ende der Wasserentfernung ist daran zu erkennen, daß die Temperatur im Destillationsaufsatz auf den Siedepunkt von reinem Epichlorhydrin ansteigt. Zur Vervollständigung der Auskristallisation des Kochsalzes und des überschüssigen NaOH wird der Reaktorinhalt auf 20°C abgekühlt. Das Rührwerk wird nun abgeschaltet, und nach 12 Stunden wird die

Lösung durch Dekantieren von den ausgeschiedenen Kristallen entfernt. Die das Reaktionsprodukt enthaltene Lösung wird sodann destillativ bei einem Druck von 25 mbar und einem Temperaturregime von 30 - 80°C innerhalb von 2 Stunden von Epichlorhydrin weitgehend befreit.

Zur Entfernung der noch vorhandenen Spuren an Epichlorhydrin wird das leicht viskose Polymer über einen zweistufigen Dünnschichtverdampfer der Fa. Fischer, Meckenheim, mit einer Gesamtoberfläche von 0,45 m<sup>2</sup> bei einem Druck von 0,1 - 2 mbar gereinigt. Die Ausbeute bezogen auf eingesetztes Thioplast ist 98,5 %; das Produkt fällt als klare, hellgelbe niedrigviskose (2 Pas) Flüssigkeit mit einem Restgehalt von weniger als 100 ppm Epichlorhydrin an.

### **Beispiel 2**

In derselben Versuchsanordnung wie in Beispiel 1 werden 165 kg Thioplast G4 in 120 kg Epichlorhydrin gelöst und ohne Zusatz eines Phasentransferkatalysators mit 150 kg 10 %-iger wässriger Natronlauge, wie in Beispiel 1 beschrieben, versetzt. Nach etwa 20 Minuten, innerhalb derer 23 kg der 10 %-igen wässrigen Natronlauge zudosiert worden sind, wird die Kühlung abgeschaltet und der Reaktor auf 70°C aufgeheizt. Es wird nun ein Vakuum von 100 mbar angelegt und die restliche Menge an Natronlauge innerhalb 2 Stunden zudosiert. Die Abdestillation des Azeotrops, die Trennung der Phasen und Rückführung der Epichlorhydrinphase geschieht ebenfalls analog Beispiel 1. Das restliche Wasser wird schließlich bei 80°C und einem Druck von 200 mbar innerhalb 3 Stunden azeotrop entfernt.

Nachdem alles Wasser aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert ist, wird der Reaktorinhalt zwecks vollständiger Auskristallisation der anorganischen Salze abgekühlt. Im Gegensatz zu Beispiel 1 wird das Rührwerk während der gesamten Kristallisationsdauer nicht abgestellt, und der gesamte Reaktorinhalt wird stattdessen auf einem geschlossenen Filtertrockner (Rosenmundfilter von ca. 0,7

$\text{m}^2$  Fläche der Fa. Rosenmund VTA AG, CH-4410 Liestal) aufgegeben und mit Stickstoff abgedrückt. Der Filterkuchen wird danach noch einmal aufgelockert, mit ca. 10 kg Epichlorhydrin portionsweise gewaschen. Anschließend wird der feuchte Filterkuchen unter Rühren mit heißem Stickstoff getrocknet. Die Epichlorhydrinmutterlauge und die Epichlorhydrinwaschflüssigkeit werden vereinigt und analog Beispiel 1 weiterverarbeitet.

Die Ausbeute an epoxidiertem Polysulfid beträgt 97,5 %.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxyendgruppen aufweisenden polymeren Polysulfiden, in dem Thiolendgruppen aufweisende polymere Polysulfide in einem Überschuß an Epichlorhydrin gelöst werden, die Reaktion unter Zugabe von Alkalilauge gestartet wird, und in einem zweiten Schritt weitere Alkalilauge zugegeben wird, wobei das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser azeotrop mit Epichlorhydrin abdestilliert wird, danach die so erhaltene Epichlorhydrinphase von den abgeschiedenen Salzen getrennt wird, und aus der abgetrennten Lösung des Epichlorhydrin destillativ entfernt wird, wobei als Rückstand das Epoxyendgruppen aufweisende polymere Polysulfid anfällt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der ersten Stufe durch Kühlung unter 70°C gehalten wird, bevorzugt im Bereich von 20 - 50°C und in der zweiten Stufe die Temperatur durch Erwärmen vorteilhaft auf 40 - 90°C gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalilauge wässrige Natronlauge, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%-ige wässrige Natronlauge verwendet.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalilauge in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuß, insbesondere bis zur zweifachen stöchiometrischen Menge eingesetzt wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe in katalytische Mengen oder bis zu etwa 20 % der insgesamt verwendeten Menge zugibt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man einen 2 bis 12-fachen, vorzugsweise 3 - 10-fachen, insbesondere 4 bis 8-fachen molekularen Überschuß an Epichlorhydrin verwendet.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, vorzugsweise eines quartäreren Ammoniumsalzes durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Methyltriocetylammmoniumchlorid verwendet.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem azeotropen Abdestillieren des im Reaktionsgemisch vorhandenen Wassers das Reaktionsgemisch von ausgefallenem Alkalichlorid in einem geschlossenen Filter (Rosemund-Filter) abfiltriert, das Alkalichlorid mit Epichlorhydrin nachwäscht und anschließend das am Alkalichlorid noch anhaftende Epichlorhydrin schließlich mittels eines erwärmten inerten Gases heraustrocknet.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die im wesentlichen wasserfreie organische Phase durch Dekantieren bzw. Abheben von den abgeschiedenen Salzen trennt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das angefallene polymere Polysulfid noch destillativ reinigt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigung des Epoxyendgruppen aufweisenden polymeren Polysulfids mittels Dünnschichtdestillation durchführt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dünnschichtdestillation unter Zusatz eines mit Epichlorhydrin ein Azeotrop bildendes Mittel, insbesondere n- oder iso-Propanol durchführt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/02388A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G59/00 C08G59/30 C08G59/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 173 549 A (BOOTH DAVID L ET AL) 22 December 1992 (1992-12-22) the whole document ----	1-13
A	US 2 731 437 A (BENDER HOWARD L ET AL) 17 January 1956 (1956-01-17) the whole document ----	1-13
A	US 3 017 387 A (WILLIAMS PAUL H ET AL) 16 January 1962 (1962-01-16) the whole document -----	1-13

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  14 July 2003	Date of mailing of the international search report  21/07/2003
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Marquis, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/02388

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5173549	A 22-12-1992		AT 163952 T AU 613722 B2 AU 3140689 A BR 8902928 A CA 1333120 C DE 68928598 D1 DE 68928598 T2 DK 300089 A EP 0347131 A2 JP 1975240 C JP 2058541 A JP 7005738 B KR 9400631 B1 ZA 8901940 A	15-03-1998 08-08-1991 18-01-1990 06-02-1990 15-11-1994 16-04-1998 25-06-1998 18-12-1989 20-12-1989 27-09-1995 27-02-1990 25-01-1995 26-01-1994 28-03-1990
US 2731437	A 17-01-1956		BE 528443 A FR 1103591 A GB 754015 A	04-11-1955 01-08-1956
US 3017387	A 16-01-1962		NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen  
PCT/EP 03/02388A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G59/00 C08G59/30 C08G59/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 173 549 A (BOOTH DAVID L ET AL) 22. Dezember 1992 (1992-12-22) das ganze Dokument ----	1-13
A	US 2 731 437 A (BENDER HOWARD L ET AL) 17. Januar 1956 (1956-01-17) das ganze Dokument ----	1-13
A	US 3 017 387 A (WILLIAMS PAUL H ET AL) 16. Januar 1962 (1962-01-16) das ganze Dokument -----	1-13

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
14. Juli 2003	21/07/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, ~ Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Marquis, D

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/02388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5173549	A	22-12-1992	AT AU AU BR CA DE DE DK EP JP JP JP KR ZA	163952 T 613722 B2 3140689 A 8902928 A 1333120 C 68928598 D1 68928598 T2 300089 A 0347131 A2 1975240 C 2058541 A 7005738 B 9400631 B1 8901940 A		15-03-1998 08-08-1991 18-01-1990 06-02-1990 15-11-1994 16-04-1998 25-06-1998 18-12-1989 20-12-1989 27-09-1995 27-02-1990 25-01-1995 26-01-1994 28-03-1990
US 2731437	A	17-01-1956	BE FR GB	528443 A 1103591 A 754015 A		04-11-1955 01-08-1956
US 3017387	A	16-01-1962	KEINE			